ABSORPTION ULTRAVIOLETTER STRAHLEN DURCH DÄMPFE UND FLÜSSIGKEITEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

J. PAUER
AUS TRAUNSTEIN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 10. MÄRZ 1896.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).
1897.

Referent: Hr. Prof. Dr. E. Wiedemann.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN PROF. DR. E. WIEDEMANN

IN ERGEBENHEIT

GEWIDMET.

Zahlreiche Forschungen haben sich die Aufgabe gestellt, Beziehungen abzuleiten einerseits zwischen der Lage der Absorptionstreifen verschiedener Substanzen und ihrer chemischen Constitution, andererseits zwischen der Lage der Absorptionsstreifen und den Eigenschaften des Lösungsmittels, in denen die betreffenden Substanzen gelöst sind.

Die Untersuchungen haben sich auf das infrarothe, sichtbare und ultraviolette Gebiet des Spectrums erstreckt. Eine grosse Anzahl von Regelmässigkeiten ist dabei gewonnen worden, die allerdings auch zahlreichen Ausnahmen unterliegen. Der Grund für letztere dürfte der sein, dass einestheils meist recht complicirte Verbindungen zur Untersuchung gelangten, anderntheils im flüssigen Zustand oft nur schwer übersehbare physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen den Molecülen des Lösungsmittels und denen der gelösten Verbindung eintreten. Zum tieferen Eindringen in die betreffenden Probleme war es daher wünschenswerth, die Absorptionen im gasförmigen Zustand zu ermitteln.

Bei der Auswahl der hierbei zu untersuchenden Substanzen konnte ihr Absorptionsvermögen im flüssigen Zustande leiten.

Es hätte zunächst nahegelegen, die Untersuchungen im sichtbaren Theile des Spectrums auszuführen. Jedoch sind die hier absorbirenden Substanzen wie Indigo, Naphtazarin etc. von relativ complicirter Constitution. Eine Durchführung genauerer Messungen im Infraroth dürfte zur Zeit noch mit Schwierigkeiten verknüpft sein; dagegen lassen sich die betreffenden Untersuchungen bei passender Umgestaltung der bisher angewandten Methoden im Ultraviolett leicht durchführen. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann untersucht: die Absorptionsspectra einer Reihe von *Kohlenwasserstoffderivaten* und zwar vor allem solche, die

den Benzolring enthalten, ferner von *Schwefelkohlenstoff* und *Pyridin* im dampfförmigen, flüssigen und gelösten Zustand.

Von früheren Forschungen sind zu erwähnen die Untersuchungen von Stokes, Müller, Mascart, Cornu, Liveing und Dewar, Dunstan und vor Allem von Soret und Hartley (theils zusammen mit Huntington).

Ueber Gase haben gearbeitet: Hartley (Ozon), Cornu, Müller, Liveing, Konič, Ch. Soret u. a.

Es sollen nacheinander der Apparat und die Untersuchungsmethode, sowie die erhaltenen Resultate und daraus gewonnenen Schlüsse besprochen werden.

Apparat und Methode. Das zu den Untersuchungen benutzte *Spectroskop*, das im hiesigen Institut gebaut wurde, hat bereits Hr. Acworth beschrieben.[1])

Dem Zweck der Untersuchung entsprechend waren die Linsen und Prisma aus Glas durch solche aus Quarz und Flussspath ersetzt.

Die *Linsen* waren Achromate aus Quarz und Flussspath nach Cornu und in vorzüglicher Ausführung von E. Zeiss in Jena hergestellt. Sie hatten bei 18 mm Oeffnung eine Brennweite von 325 mm für ungefähr λ 275 (Cd 17).

Das *Prisma* bestand nach Cornu aus je einem rechtwinkligen, rechts- und linksdrehenden Prisma von 30°. Die optische Axe stand senkrecht zu der an dem Winkel von 30° anliegenden Kathete. Die Höhe der brechenden Kante betrug 35 mm. Beide Halbprismen wurden mit chemisch reinem Glycerin zusammengekittet.

Die mit diesem Apparat hergestellten Photogramme waren bei richtiger Einstellung sehr scharf.

An Stelle des Oculars des Beobachtungsfernrohrs wurde eine kleine *Camera* aus Messing mit Schiebecassette, in der untereinander acht Aufnahmen gemacht werden konnten, angeschraubt.[2]) Zur ersten Orientirung diente ein fluorescirendes Ocular nach Soret.

Als *Lichtquelle* diente der horizontal gestellte Funke einer grossen Leydnerflasche[3]), die von einem mittelgrossen Induc-

1) J. Acworth, Wied. Ann. **42.** p. 371. 1890.

2) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **9.** p. 579. 1892.

3) Vgl. Wiedemann u. Ebert, Physikalisches Practicum. 2. Aufl. p. 216. 1893.

torium geladen wurde (Schlagweite ca. 8 cm). In einzelnen Fällen wurde dem Funken noch eine Funkenstrecke vorgeschaltet oder die *eine* Leydnerflasche durch eine Batterie mit 9 Flaschen ersetzt.

Die *Electroden* bestanden zumeist aus Cadmium; in einigen Fällen wurde Kupfer oder Eder'sche Legirung (gleiche Theile Blei, Zink und Cd) benutzt. Zur Verstärkung der Helligkeit wurde zwischen Spalt und Funken noch eine Quarzlinse von 12 cm Brennweite gestellt und besonders genau auf axialen Strahlendurchgang durch den ganzen Apparat geachtet, da sonst die Spectrogramme undeutlich geworden wären.[1])

Die annähernde *Justirung* des Apparates geschah durch Entwerfen des Bildes der hellen Cadmiumlinie Nr. 18 $\lambda = 257{,}3\ \mu\mu$ auf einer an Stelle der Schiebercassette befindlichen Uranglasplatte und Einstellen derselben auf das Minimum der Ablenkung.

Die feinere Einstellung geschah durch photographische Aufnahme des Spectrums bei successiver Verstellung der beiden Fernrohre, des Prismas und Spaltes, bis scharfe Bilder erhalten wurden. Bei einiger Uebung gelang dies sehr schnell. Je nach der Lage der Absorptionsspectra zu untersuchenden Substanz musste auf das Minimum der Ablenkung für verschiedene Spectralregionen eingestellt werden, was dann auch auf die ebenerwähnte Weise geschah.

Einige Substanzen wurden auch als reine Flüssigkeiten untersucht. Da die Absorption derselben sehr gross ist und in dickerer Schicht fast das ganze Ultraviolett continuirlich absorbirt wird, so müssen sie in sehr dünner Schicht untersucht werden. Dies geschah dadurch, dass sie zwischen zwei Quarzplatten gebracht und diese bis zum Auftreten Newton'scher Farbenringe durch kräftige Metallklammern zusammengepresst wurden.

Die untersuchten *Flüssigkeiten* befanden sich, falls es sich um schwach absorbirende Lösungen handelte, in *Glaströgen*, deren Vorder- und Hinterflächen aus rechts- und linksdrehenden

---

1) Obwohl es sehr zu wünschen wäre, für das Ultraviolett eine continuirliche Lichtquelle zu besitzen, so bewährt sich bei vorliegenden Untersuchungen doch der Cadmiumfunke sehr gut. Er gab bei genügender Exposition ein fast vollständiges continuirliches Spectrum und bewährt sich besser als ein Funke zwischen Eisen- und Nickelelectroden.

planparallelen Quarzplatten bestand. Die Schichtdicke konnte durch eingeschobene Quarzplatten verändert werden.

Die untersuchten *Dämpfe* befanden sich in verschieden langen, am Ende durch planparallele rechts- und linksdrehende Quarzplatten *a a* verschlossenen mit zwei seitlichen Ansatzröhren *c* und *d* versehenen Glasröhren. An der einen Ansatzröhre war eine Art Liebig'scher Kaliapparat, der die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, angeblasen, die andere stand mit einem Aspirator in Verbindung. Wurde derselbe in Gang gesetzt, so strömte Luft durch die Flüssigkeit und sättigte sich mit dem Dampf derselben.

Einzelne der untersuchten Substanzen besassen eine zu niedrige Dampfspannung, um bei gewöhnlicher Temperatur soviel Dampf zu liefern, als dass eine genügende Absorption hervorgebracht wurde. Dann wurde der ganze Apparat in einen Erwärmungskasten aus Blech gestellt und erhitzt. Durch einen Thermostaten und ein Thermometer war es dann leicht, die Temperatur und damit die Dampfmenge entsprechend zu ändern.

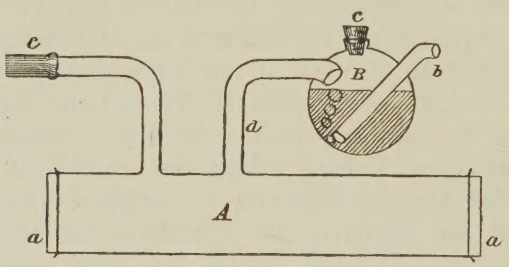

Fig. 1.

Photographischer Process. Sämmtliche Aufnahmen wurden auf feinkörnigen Schleussner'schen Bromsilbergelatineplatten gemacht. Grösse (4 × 4,5 cm), die Expositionszeit war bei engem Spalte 10 Minuten. Diese Zeit genügte vollständig, um das ganze Cadmiumspectrum von λ 441,6 — λ 214,7 scharf und kräftig hervortreten zu lassen.

Jenseits von λ 214,7 wurde eine kräftige Einwirkung auf die Platte nicht mehr erhalten; es tritt hier bereits Absorption der brechbaren Strahlen durch den Quarz, Luft und Gelatine ein.

Die Entwickelung geschah mit einem alkalischen Pyrogallol-Sodaentwickler nach Eder; fixirt und gewaschen wurde wie gewöhnlich. Die getrockneten Platten wurden signirt.

Zur *Bestimmung der Wellenlängen der Absorption* wurden die Platten entweder mit einer in $^1/_2$ mm getheilten Glasscala oder mit einem Abbe'schen Comparator ausgemessen. Die erhaltenen Zahlen wurden auf Coordinatenpapier übertragen und die gesuchten Wellenlängen graphisch interpolirt. Einige Linien wurden nach der Formel[1]:

$$\lambda_2^2 = \frac{n_3 - n_1}{\frac{n_2 - n_1}{\lambda_3^2} + \frac{n_3 - n_2}{\lambda_1^2}}$$

rechnerisch interpolirt. Hier bedeutet λ_2 die gesuchte Wellenlänge, n_2 = der derselben entsprechende Scalentheil λ_3 und λ_1, n_3 und n_1 die bekannten nächst niederen und höheren Wellen-

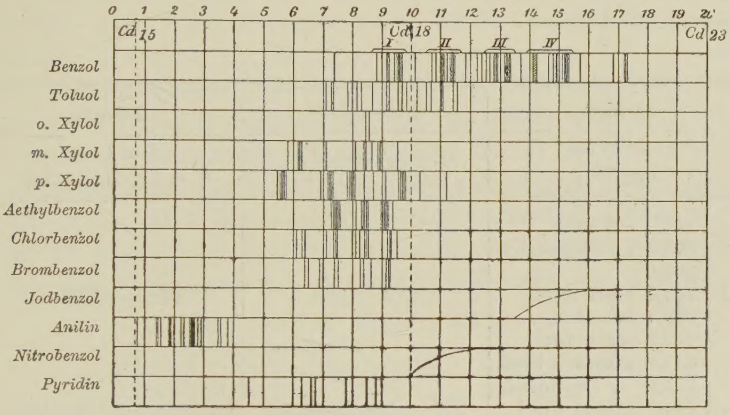

Fig. 2.

längen und Scalentheile. Die Wellenlängen sind in Tabellen zusammengestellt und sind die Absorptionsspectra in Fig. 2 wiedergegeben. Im Folgenden sei mit T die Beobachtungstemperatur mit c die Concentration der Lösung in Gramm-Molecülen pro Liter, mit d = die Schichtdicke bezeichnet.

Zur Untersuchung gelangten: Benzol, Toluol, Orthoxylol, Metaxylol, Paraxylol, Aethylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Nitrobenzol, Amidobenzol, Azobenzol, Amidoazobenzol, Pyridin, Tiophen, Schwefelkohlenstoff.

Die Versuche ergaben für die einzelnen Stoffe folgendes:

---

1) Vgl. Watts, Index of Spectr.
2) Vgl. K. Ångström, Phys. Revue. 1.

1. Benzol.

Das zu den Versuchen benutzte Präparat stammte aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Es war durch Destillation von Benzoësäure mit Aetzkalk hergestellt und war völlig rein. Siedepunkt = 80,5°.

Aus Gründen, die unten behandelt werden sollen, wurde zur Untersuchung des Benzoldampfes eine Schichtdicke von 10 cm gewählt.

Untenstehend folgen die Wellenlängen in $\mu\mu$ und zwar erstens für den Benzoldampf, für das flüssige Benzol und für die Lösung in Alkohol.

Dampf		Flüssigkeit	Lösung
D = 10 cm T = 20°		D = ca. 0,001 mm	D = 1 cm C = 1 g-Mol. : 50 l
	267 schwach		
	261,3 „ Doppell.		
	261,0		
I	260,2 stark breit	263 — 260	262 — 259,0
	259,7 schwach		
	259,2 stark breit		
	257,0 schwach breit		
	255,0 „ Dopppell.		
II	254,7 scharf breit	257 — 254 breiteste	256,0 — 253,5 breiteste
	253,5 schwach		
	252,8 scharf breit		
	251,0 schwach breit		
	249,7 „ Doppell.		
	249,5		
	248,8 „ Doppell.		
III	247,8 scharf breit	251 — 248,5	250,5 — 248
	247,2 schmal		
	246,7 scharf, breit		
	246,3 breit schwach		
	245,6 breit „		
	244,5 244,0 versch. Dopp.		
IV	242,7 242,5 Doppell.	245 — 242	244 — 242
	242,0 schmal		
	241,2 breit scharf		
	240,0 schwach		
	237,7 z. stark	239 — 236	238 — 236
	236,2 breit scharf	verwasch. u. schwach	238 — 236

Wie aus den Zahlen und der Figur ersichtlich, zeigen sich beim Benzol vier schärfere und eine schwache Bandebez. Liniengruppe in allen drei Aggregatzuständen.

Im Speziellen ist Folgendes zu beachten. Der Benzoldampf liefert in entsprechender Schichtdicke ein ganz ausnehmend charakteristisches Spectrum.

Das Absorptionsspectrum besteht aus vier ganz gleichartig gebauten Liniengruppen, deren Schwerpunkt bei allen auf der brechbareren Seite liegt.

Die auf die vierte Liniengruppe folgenden Linien sind unregelmässig angeordnet.

Bei jeder Gruppe kommt zuerst ein Duplet von zwei schmalen Linien, sodann ein Triplet von zwei breiten und einer schmalen Linie. Die mit I, II, III, IV bezeichneten Linien Gruppen sind die ausgeprägtesten. Sie treten schon bei zufälliger Verunreinigung der Luft mit Benzoldampf auf. Je dicker die Schicht wird, desto mehr verbreitern sich die Linien, bei 20 cm Dicke fliessen sie in einander und bei 40 cm ist fast vollständige continuirliche Absorption, ähnlich wie beim flüssigen vorhanden. Dafür treten bei 20 und 40 cm Schichtdicke noch einige höchst charakteristische Linien auf, die Wellenlänge beträgt für $D = 40$ cm.

λ 232,5 liegt direct an Cd_{22} $\lambda = 232{,}0$
λ 232,0 } feine Doppellinie
λ 231,7 } zwischen Cd_{22} und Cd_{23} λ 232,0 und 231,4
λ 227,7 scharfe breite Linie
λ 230,0 } scharfe Doppellinie.
λ 229,5 }

In folgender Tabelle sind die Schwingungszahlen der vier Hauptlinien und die Differenzen der letzteren zusammengestellt

3.	△
3851	94
3945	101
4045	99
4145	Mittel 98

Die schönen Liniengruppen des *Benzoldampfspectrums* verbreitern sich, wie gesagt, bei grösserer Schichtdicke zu Banden; im *flüssigen* und *gelösten* Zustande ist von Linien nichts mehr zu sehen. Jedoch zeigen diese je vier scharfe und einen schwachen Absorptionsstreifen. Vergleicht man die Lage der Banden in den drei Spectren, so sieht man, dass die Absorptionsbanden am weitesten nach dem sichtbaren Ende zu liegen beim

flüssigen Benzol, dann beim gelösten und schliesslich beim dampfförmigen. Dieses interessante Resultat, das sich auch bei allen anderen untersuchten Substanzen wiederholt, zeigt, dass auch im ultravioletten Bezirk die geeignet erweiterte Kundt'sche Regel Gültigkeit hat: wenn wir nämlich jeden flüssigen Körper als Lösung in sich selbst betrachten: Die beim flüssigen und gelösten Benzol erhaltenen Resultate stimmen mit denen des Hrn. Hartley gut überein. Von J. S. Conič liegen Untersuchungen über die Absorption des Benzoldampfes im sichtbaren Theil vor, leider sind die Wellenlängen nicht angegeben. Im Infraroth haben die Hrn. Abney und Knut Ångström gearbeitet und letzterer vier Absorptionsmaxima gemessen. Lage: $\lambda = 3{,}01$, $6{,}02 - 6{,}52$, $8{,}81 - 11{,}18\ \mu$.

2. Toluol, C_7H_8.

Dasselbe stammte aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin und wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt, der Siedepunkt betrug 110°.

Für Toluol $T = 20^0$ ergab sich:

Dampf D : 10 cm $T = 20^0$	Flüssigkeit D = ca. $^1/_2\ \mu$	Lösung C = 1 g-Mol.: 20 l Alk. D = 1 cm
λ 268,0 schwache Linie	2 schärfere Banden	3 Banden
267,2 „ „	$\lambda = 270{,}5 - 268{,}0$	273,0 — 268,0
267,0 breit, scharf u. blau	$\lambda = 263{,}7 - 261{,}5$	266,0 — 264,0
264,6 / 264,2 schwache Doppell.	schwache Andeutung einer 3. Bande	263,0 — 261,5
263,5 / 263,0 kräftige Doppell.		
261,5 schwache Linie		
260,2 / 260,0 verschw. Doppell.		
259,0 / 258,5 scharfe br. Doppell.		
258,0 schwach		
257,0 br. Linie		
255,5 / 255,0 z. starke Doppell.		
254,0 dicke Linie		
253,0 / 252,5 z. scharfe Doppell.		
247,5 z. scharfe Linie		

Im Gegensatz zu Benzol sieht man hier keine Regelmässigkeit in dem Absorptionsspectrum mehr. Der Eintritt

einer Gruppe CH_3 statt eines H hat den ganzen Rhythmus in der Anordnung der Linien gestört. Das Dampfspectrum besteht aus einer grösseren Anzahl Doppellinien, die jedoch nicht regelmässig gruppirt sind. Im flüssigen Zustande bez. in der Lösung haben wir drei Banden, die auch nicht regelmässig liegen. Vergrössert man die Schichtdicke oder erhöht die Temperatur, so fliessen die drei Banden in eine zusammen. Jedoch liegt auch hier wie bei Benzol das Spectrum des Dampfes weiter nach dem brechbareren Ende hin. Die Lage des Absorptionsgebietes rückt gegen Roth, verglichen mit Benzol, wie schon Hr. Hartley gezeigt hat.

3—6. Die drei isomeren Xylole und Aethylbenzol,

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ $C_6H_5—C_2H_5$.

Diese vier Isomeren wurden von Kahlbaum bezogen und durch mehrmalige Fractionirung mittels eines sehr genauen Thermometers bis zum constanten Siedepunkt behandelt. S.-P. Orthoxylol 142—142,4°, Paraxylol 138—138,2°, Metaxylol 138,5—139°, Aethylbenzol 135,5—135,8°.

Die Versuche ergaben:

Dampf $T = 20°$		Lösung $C = 1$ g-Mol.: 20 l Alkohol $D = 1$ cm	Dampf $T = 20°$		Lösung $C = 1$ g-Mol.: 20 l Alkohol $D = 1$ cm
Aethylbenzol	λ 266,5	λ 270,0 — 267,0	Paraxylol	274,0	λ 276,5 — 273,5
	263,5	λ 266,0 — 264,0		273,0	λ 270,0 — 268,0
	262,6	λ 262,5 — 260,5		268,5	λ 267,0 — 265,0
	259			267,3	λ 263,0 — 262,0
Orthoxyl	λ 262,5	λ 273,5 — 270,0		264,2	λ 261,7 — 260,5
	262,0	λ 266,0 — 261,5		262,7	
				261,5	
Metaxylol	272,2	λ 275,0 — 273,0		260,1	
	270,7	λ 270,0 — 268,5		258,5	
	267,5	λ 267,0 — 264,0		256,0	
	264,0			253,5	
	262,5				
	261,7				
	260,5				
	258,0				

Bei Vergleichung dieser Isomeren mit sich und dem vorher besprochenen Toluol ergiebt sich: erstens Toluol und Aethyl-

benzol haben fast ganz dieselben Spectra, nur liegen die des Aethylbenzols etwas mehr gegen das brechbarere Ende (übereinstimmend mit Hartley). Eine Ersetzung von CH_3 durch C_2H_5 ist also ohne wesentlichen Einfluss. Die Absorptionsstreifen der Isomeren unterscheiden sich voneinander durch die Stärke, Lage und Zahl der Absorptionsstreifen. Während Orthoxylol fast keine Absorption zeigt, ist Metaxylol durch drei und Paraxylol durch fünf Banden ausgezeichnet. Bei letzterem rücken auch die Banden am meisten gegen den sichtbaren Theil des Spectrums. Im Dampfzustand zeigt das Orthoxylol ebenfalls keine ausgezeichnete Absorption, während in Meta- und Paraxylol sich die einzelnen Banden in Linien auflösen, jedoch ohne eine regelmässige Anordnung zu zeigen. Die Stellung der substituirten Gruppe im Benzolring ist also von grossem Einfluss auf das Absorptionsspectrum (ebenso bei Hartley).

7. Chlorbenzol, C_6H_5—Cl.

Dasselbe war von E. Merck in Darmstadt bezogen und wurde beim const. S.-P. 132° retificirt

Es ergab sich:

Dampf D = 10 cm T = 35° C.		Lösung C = 1 g-Mol.: 100 l D = 1 cm
λ 271,1	schwach	λ 272,7 — 270,5
270,5 270,3	Doppellinie	λ 265,2 — 263,5
267,7	schwach	λ 261,0 — 260,0
266,5 266,3	Doppellinie	ca. λ 257,0 — 253,0
264,5	schwach	„ 252,0 — 248
263,2 263,0	Doppellinie	
262,5	schwach	
260,3	„	
259,5 259,3	schwache Doppell.	
258,5	breite Linie	
249,0	scharfe schmale L.	

Das Dampfspectrum des Chlorbenzol zeichnet sich durch mehrere sehr scharfe Linien und Doppellinien aus und zeigt

zugleich eine gewisse Regelmässigkeit. Das Spectrum des gelösten Chlorbenzols besteht aus drei schärferen und zwei sehr schwachen Banden.

Im Vergleich mit reinem Benzol und Toluol zeigt sich eine Verschiebung der Banden nach Roth. Die Absorptionsstreifen des Chlorbenzols und Toluols sind nicht ähnlich gebaut.

8. Brombenzol, C_6H_5Br.

Dasselbe stammte von E. Merck in Darmstadt und wurde beim const. Siedepunkt 155° rectificirt.

Es ergab sich:

Dampf $D = 10$ cm $T = 35°$ C.	Lösung $C = 1$ g-Mol.: 100 l $d = 1$ cm
λ 270,5 } Doppellinie 270,0 }	3 Banden, etwas verschoben nach Roth im Vergleich zu Chlorbenzol.
268,3 } 267,8 } „	λ 273,5 — 271,0
266,7 } 266,4 } „	266,0 — 263,5 264,0 — 260,0
265,0 schwache Linie	cont. Absorpt. von λ 242 ab.
263,0 } Doppellinie 262,7 }	
261,8 schwache Linie	
259,5 } Doppellinie 259,1 }	
254,0—253,0 verw. Abs.-Bd.	
249,5 schwache Linie	
von λ 238,0 ab cont. Abs.	

Im Vergleich zu Chlorbenzol zeigt der Dampf weniger Linien.

9. Jodbenzol, C_6H_5J.

Dasselbe wurde ebenfalls von E. Merck bezogen und beim const. S.-P. 185° rectificirt.

Es ergab sich:

Dampf $T = 40°$ $D = 10$ cm	Lösung keine Banden
2 Linien λ = 262,5 260,5	continuirliche Absorption bei $C = 1$ g-Mol.: 20 l ab λ 298,0
continuirliche Absorption bei 40° von λ 232,0	$C = 1$ g-Mol.: 50 l „ λ 283,5 $C = 1$ g-Mol.: 100 l „ λ 275,0
60 „ λ 272,0 80 „ λ 298,0	$C = 1$ g-Mol.: 200 l „ λ 257,0

Vergleiche zwischen Chlor-, Brom- und Jodbenzol zeigen eine Absorption, die mit dem Atomgewicht des substituirten Halogens zunimmt. Während in den mittleren Regionen λ 270 bis λ 250 des Ultravioletts Chlor- und Brombenzol Linienspectra geben und noch sehr durchlässig sind für ultraviolette Strahlen, zeigt das Jodbenzol nur eine schwache Andeutung von Linien und absorbirt die brechbareren Theile des Ultravioletts sehr stark.

10. Anilin $C_6H_5NH_2$.

Bezogen aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin und durch nochmalige Destillation gereinigt. S.-P. 183°.

Es ergab sich:

Dampf D = 10 cm T = 35° C.	Lösung D = 1 cm
297,5 scharfe Linie 295,7 „ „ 294,5 } scharfe Doppellinie 294,0 } 293,5 schwache Linie 292,0—291,5 br. verw. Linie 291,0 ziemlich breite Linie 290,0 } Doppellinie 289,5 } 288,7 } schmale Doppellinie 288,5 } 288,0—287,5 breite Linie 287,0 } Doppellinie 286,2 } 282,5 schwache Linie 276,0 „ „ Dann cont. Absorption von λ 242 ab bei höh. Temp., von 70° ab cont. Absorption von λ 288,0 ab.	Continuirliche Absorption C = 1 g-Mol.: 20 l ab λ 315,0 C = 1 g-Mol.: 50 l „ λ 310,0 C = 1 g-Mol.: 100 l „ λ 308,0 C = 1 g-Mol.: 200 l „ λ 298,0 mit einem schwachen Transmissionsbande bei ca. λ 268,0 bis 258,0.

Das Dampfspectrum dieses Benzolderivates liegt von allen untersuchten am weitesten gegen Roth zu und besteht aus mehreren charakteristischen einfachen und Doppellinien, von ca. λ 242 ab tritt continuirliche Absorption ein.

Das Spectrum des gelösten Anilins ist ein ganz continuirliches. Auch hier macht sich die Zunahme des Molecular-

gewichtes gegenüber reinem Benzol durch Verschiebung der Absorption nach Roth geltend.

11. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$,

bezogen von Merck und gereinigt.

a) Dampf $D = 10$ cm; nur continuirliche Absorption, keine Linien. Die continuirliche Absorption begann bei verschiedenen Temperaturen, also bei steigendem Dampfdruck immer weiter nach Roth, wie folgt:

$T = 40°$ ab λ 256,0
$= 50°$ „ λ 260,0
$= 60°$ „ λ 280,0
$= 70°$ „ λ 285,0
$= 80°$ „ λ 290,0

b) Lösung von Nitrobenzol, verglichen mit denen des Azobenzols und Amidoazobenzols.

Concentration der Lösung der drei Substanzen:

I. $c = 1$ g-Mol. in 10 l, II. $c = 1$ g-Mol. in 50 l,
III. $c = 1$ g-Mol. in 100 l.

Nitrobenzol	Azobenzol	Amidoazobenzol
I. Absorpt. v. λ 392,0 an	eine kleine Transmissionsbande bei λ 390,0 bis ca. 372,0, sonst ganze Violettabsorpt.	abs. das ganze Violett und Ultraviolett
II. „ „ λ 340,0 „	Absorpt. von λ 361,0 an	desgl.
III. „ „ λ 310,0 „	Absorpt. von λ 357,0 an, Transmissionsbande bei ca. λ 270,0 bis 250,0.	2 Transmissionsbanden: schwach von λ 340,0 bis 275,0, sowie scharf von 230,0—226,0

Die Absorption dieser Substanzen reicht am weitesten gegen Roth.

14. Pyridin, C_6H_5N. S. P. 148,8°.

Bezogen ganz rein von Kahlbaum. Es wurde ein Versuch mit Dampf und mit Flüssigkeit gemacht, um den Einfluss der Ersetzung von CH durch N im Benzolkern zu ermitteln. Es ergab sich:

Dampf $T = 20^0$ $D = 10$ cm	Flüssigkeit gepresst zw. Quarzplatten
279,0 feine Linie	continuirliche Absorption von
271,2 „ „	λ 283,7 ab
269,9 } schwache Doppellinie	
266,4 }	
265,0 feine Linie	
262,5 „ „	
261,5 „ „	
Dann continuirliche Absorption von λ 261,0—235,0	

Bei Eintritt von N an Stelle von CH wird der rhythmische Bau des Benzolspectrums vollständig aufgehoben (Analoges fand Hartley bei den Lösungen).

15. **Thiophen.** S.-P. 84.

Bezogen von Buchner in München, wurde als Dampf und Flüssigkeit untersucht. Der Dampf lieferte keine Linien, jedoch continuirliche Absorption von λ 246,0 an, während die Flüssigkeit, zwischen Quarzplatten gepresst, continuirliche Absorption von λ 254,0 an zeigte.

16. **Schwefelkohlenstoff**, CS_2, S.-P. 46,2.

Derselbe wurde sorgfältig gereinigt. Dazu wurde er mit einigen Tropfen Brom versetzt, längere Zeit stehen gelassen, dann mit Kupferspähnen geschüttelt und abdestillirt. Das Uebergegangene wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd und Olivenöl geschüttelt, nochmals destillirt und über entwässertem Kupfersulfat licht- und luftdicht verschlossen aufbewahrt. Der so gereinigte Schwefelkohlenstoff war vollständig farblos und von nicht unangenehmem Geruch. Er wurde in Dampfform, als Flüssigkeit und in Lösung untersucht.

A. Dampf $D = 10$ cm; $T = 20^0$ C.

λ 330,0 breit verwaschen	λ 313,3 schwach
327,0 scharf	309,1 breit, scharf und blau
325,2 schwach	311,0 schwach
324,5 scharf und roth	307,0 } breite Doppellinie
322,7 scharf	306,5 }
322,0 schmal verwaschen	304,6 } schwache Doppellinie
321,0 } scharfe Doppellinie	304,2 }
320,2 }	302,7 } verwaschene Doppellinie
318,2 scharf und blau	302,4 }
317,5 schwach	301,0 schwach
316,2 breit, scharf und roth	298,2 „
314,7 } verw. breite Doppellinie	
314,0 }	

B. *Flüssigkeit* gepresst zwischen zwei Quarzplatten: Absorptionsband zwischen λ 332,0—302,0 (einige stärkere Cadmiumlinien werden schwach durchgelassen); continuirliche Absorption von λ 258,0 ab.

C. *Lösung.* Es wurden verschieden stark concentrirte Lösungen hergestellt und zwar ergab sich folgendes bei nachfolgenden Concentrationen (in Alkohol):

$D = 1$ cm	
$c = 1:1000$	keine Absorption
1: 500	beginn. Absorption sehr schwach zwischen λ 325,0—301,0
1: 200	Absorption zw. λ 329,0—300,0
1: 100	„ „ λ 333,0—298,0
1: 10	„ „ λ 355,0—275,0 conc. Abs. von λ 250,0 ab
Reine Subst.	„ d. ganzen Ultraviolett von λ 377,0 ab.

Das Spectrum des Schwefelkohlenstoffes ist sehr charakteristisch. Die im *flüssigen* und gelösten *Zustande* auftretende schmale Bande von ca. λ 330,0—300,0 löst sich im *Dampfzustande* bei geeigneter Schichtdicke in eine Anzahl sehr feiner Linien auf, die unregelmässig gelagert sind. Sowie die Schichtdicke vergrössert wird, auf beispielsweise 40 cm, so fliessen alle Linien wieder zu einem Bande zusammen. Die continuirliche Absorption beginnt bei λ 250,0.

Zur Prüfung der Kundt'schen Regel habe ich Schwefelkohlenstoff in einigen Flüssigkeiten mit verschiedenem Brechungsindex gelöst und sie spectroskopisch untersucht.

CS_2 ($c = 1:200$) ($D = 1$ cm) gelöst in

a) Alkohol Anfang der Bande bei λ 330,0
b) Chloroform „ „ „ „ λ 330,0
c) Benzol „ „ „ „ λ 333,0
d) Bromoform „ „ „ „ λ 336,0

Die erhaltenen Resultate bestätigen die Kundt'sche Regel, auch für das Ultraviolett: Benzol und Bromoform mit dem grösseren Brechungsindex und Dispersionsvermögen verschieben die Absorptionsbande nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums.

Resultate.

Aus den vorstehenden Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

I. Alle untersuchten Substanzen zeigen im flüssigen Zustande und in Lösungen Absorptionsbanden oder Streifen,

meist in der Gegend der Cadmiumlinien Nr. 16 bis Nr. 23 (λ 283,0—231,0).

II. Wenn man die Lagen der Banden im flüssigen Zustande mit denjenigen der Banden im dampfförmigen vergleicht, so findet man durchgehends eine Verschiebung der letzteren gegen das brechbarere Ende des Spectrums. Da man jeden Körper als Lösung in sich selbst auffassen kann, so entspricht dies der geeignet erweiterten Kundt'schen Regel.

III. Vergleicht man die Absorptionsspectra derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln, so verschieben sich die Absorptionen um so mehr nach dem Roth, je grösser der Brechungsindex oder die Dispersion des Lösungsmittels ist. Es gilt also die Kundt'sche Regel.

Es liegen hier relativ einfache Verhältnisse vor, da keine electrolytische Dissociation der untersuchten Substanzen eintritt.

Besonders wurde die Kundt'sche Regel bestätigt durch die Untersuchung von Benzol und Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Lösungsmitteln. Sehr deutlich ist zu bemerken eine Verschiebung der Benzolstreifen in Chloroform und der Schwefelkohlenstoffbande in Benzol und Bromoform.

IV. Die Absorptionsspectra der Dämpfe bestehen aus einzelnen Linien oder Liniengruppen, welche beim Uebergang der Körper in den flüssigen Zustand in eine oder mehrere breite Bande zusammenfliessen.

Besonders charakteristische Dampfspectra liefern Benzol, Anilin, Schwefelkohlenstoff. Den regelmässigsten Bau zeigte das Benzol, bei den übrigen Substanzen liessen sich ähnliche Regelmässigkeiten nicht nachweisen.

Durchgreifende Regelmässigkeiten für den Einfluss der Constitution auf die Absorptionsstreifen der Benzolderivate im Dampfzustande haben sich bis jetzt noch nicht nachweisen lassen. Einzelne Banden verschwinden und neue treten auf. Jedenfalls ändert sich der ganze Charakter der Absorption mit der Substitution einzelner H-Atome vollständig, vor allem rückt die Absorption mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und Moleculargewicht gegen das sichtbare Ende des Spectrums.

VI. Einige Substanzen wie Jodbenzol und Nitrobenzol lassen im Dampfspectrum überhaupt keine deutlichen Linien

und Banden erkennen. Isomere Körper haben verschiedene Absorptionsspectra.

Ersetzung einer CH-Gruppe durch N ändert den Charakter des Benzolspectrums völlig. Im grossen und ganzen bestätigen sich auch bei den Dämpfen die von Hrn. Hartley für Flüssigkeiten erhaltenen Resultate.

Im Gegensatz zu Hrn. G. Krüss [1]), der im sichtbaren Theil des Spectrums eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Blau fand [2]), wenn in einen Körper eine Amido- oder Nitrogruppe eintritt, wurde bei meinen Versuchen mit Nitrobenzol und Amidobenzol im Ultraviolett eine starke Verschiebung nach Roth constatirt.

VII. Die Absorption im Benzol und dessen Derivaten ist ganz ausserordentlich gross und entspricht in der Grössenordnung der Metallabsorption. Schon eine Verunreinigung der Luft mit Spuren von Benzoldämpfen macht sich in den Spectrum-Photogrammen durch das Auftreten der *vier Hauptlinien* bemerkbar.

Die Versuche sollen mit höheren Homologen des Benzols und deren Derivaten fortgesetzt werden.

Es bleibt nur noch übrig, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für seine liebevolle Anregung und Unterstützung, sowie Hrn. Dr. Knoblauch und Dr. Simon und Hrn. k. k. Reg.-Rath Prof. Eder in Wien für das Interesse, das sie meinen Arbeiten entgegenbrachten, bestens zu danken.

Erlangen, Phys. Inst., im März 1896.

---

1) Vielleicht verhalten sich farblose Körper und Farbstoffe verschieden.

2) G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. (2) 5.

Curriculum vitae.

Ich, Joseph Clemens Carl Pauer, bin geboren am 3. März 1869 zu Traunstein, Kreis Oberbayern, katholisch, als Sohn des Apothekers Joseph Pauer und seiner Gattin Amalie geb. Urban.

Ich besuchte nach der Volksschule die Gymnasien zu Augsburg und Burghausen, erlernte die Pharmacie und bezog die Universisät zu Erlangen um zunächst dem Studium der Pharmacie obzuliegen, hier hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Fischer, Hilger, Beckmann, Wiedemann, Reess und Paal, bestand nach drei Semestern das Staatsexamen und widmete mich dann dem Studium der Physik bei Hrn. Prof. Wiedemann. Während meines sechssemestrigen Studiums hörte ich ausser bei dem Vorgenannten noch bei den Herren Professoren und Privatdocenten Ebert und Knoblauch. Allen diesen Herren sei auch an dieser Stelle nochmals herzlicher Dank gesagt für Ihre liebevolle Anregung und Unterstützung.